



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11345774 A**(43) Date of publication of application: **14 . 12 . 99**

(51) Int. Cl. **H01L 21/205**  
**C23C 16/44**  
**H01L 21/31**

(21) Application number: **10153417**(71) Applicant: **SHIMADZU CORP**(22) Date of filing: **02 . 06 . 98**(72) Inventor: **YOSHIOKA NAOMI**(54) **LIQUID-MATERIAL VAPORIZING DEVICE**

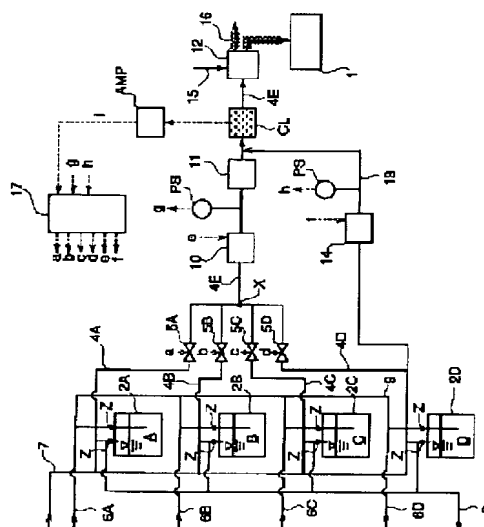
## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the fluctuation, etc., of film quality resulting from the abnormality of a liquid material surely, by transferring the liquid material up to a vaporizer by a liquid-feed line, and installing a state detecting means capable of detecting the state of the liquid material during device operation.

**SOLUTION:** One ends of liquid-feed lines 4A-4D are disposed at places, where the liquid-feed lines are dipped in liquids in each material vessel 2A-2C or a solvent exclusive vessel 2D, the other ends are collected at a collecting place X, and flow-controllable proportional valves 5A-5D are interposed in the upstream of the collecting place X respectively and each liquid material A-D is transferred up to the vaporizer 12. The defective operation of a check valve for a pump 10 and the presence, etc., of the generation of bubbles in the liquid materials A-D and D are confirmed at the pressure of the liquid materials A-C and D monitored by a pressure sensor PS at that time. Attenuation in any extent in light transmitted through the liquid materials A-D from a light source having specified luminous

intensity is obtained by detecting absorbance by a cell CL for spectrophotometric analysis.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-345774

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

C

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-153417

(22) 出願日 平成10年(1998)6月2日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 吉岡 尚規

京都市右京区西院追分町25番地 株式会社

島津製作所五条工場内

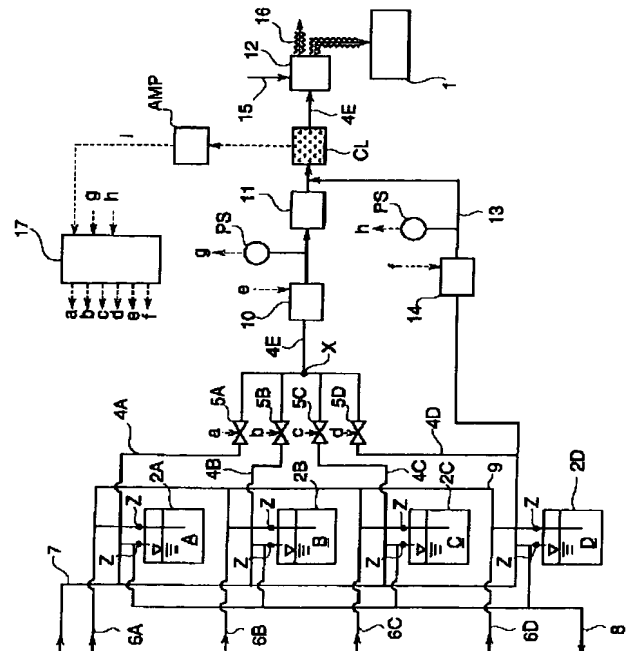
(74) 代理人 弁理士 赤澤 一博

(54) 【発明の名称】 液体材料気化装置

(57) 【要約】

【課題】 液体材料の異常に起因する膜質の変動等を確実に防止できる液体材料気化装置を提供する。

【解決手段】 1又は複数の液体材料を定量気化してCVD成膜装置1に供給するものにおいて、前記液体材料を供給するための送液ライン4A～4E上に、この液体材料の状態を装置運転中に検出し得る状態検出手段PS、CLを設けた。





**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 1 又は複数の液体材料を定量気化して CVD 成膜装置に供給するものであって、前記液体材料を収容する容器と、前記液体材料を気化するための気化器と、前記液体材料を容器から気化器にまで移送するための送液ラインと、この送液ライン上に設けられ、前記液体材料の状態を装置運転中に検出し得る状態検出手段とを具備することを特徴とする液体材料気化装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、半導体製造装置への液体材料の供給等を好適に行い得るようにした液体材料気化装置に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 半導体デバイスの製造工程で、膜質や成膜速度、ステップカバレッジの点でスパッタ等に比べて優れているとして、近年、MOCVD 法が盛んに利用されるようになった。この CVD 用ガス供給方法には、バブリング法、昇華法等があるが、制御性、安定性の点で、液体有機金属または有機金属を溶剤に溶かした常温の液体材料を、反応層の直前で気化させる方法が有力視されている。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】** ところで、このような液体材料気化装置においては、気化した金属ガスを安定して CVD に導入することが望まれる。しかしながら、従来の液体材料気化装置は、送液中の液体材料の状態をモニタする手段を装備していないため、気泡が液体材料中に混入していたり、液体材料が加水分解などで変質していたり、液体材料の混合比が設定通りになっていなかったりするといった液体材料の異常に起因する膜質の変動に対してはその原因を解明できなかった。また膜質変動は、成膜後の検査で初めて判明するため、ロット単位で不良品が発生するおそれもある。

**【0004】** 本発明は、このような課題に着目してなされたものであって、液体材料の異常に起因する膜質の変動等を確実に防止できる液体材料気化装置を提供することを目的としている。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、かかる目的を達成するために、次のような手段を講じたものである。すなわち、本発明の液体材料気化装置は、1 又は複数の液体材料を定量気化して CVD 成膜装置に供給するものであって、前記液体材料を収容する容器と、前記液体材料を気化するための気化器と、前記液体材料を容器から気化器にまで移送するための送液ラインと、この送液ライン上に設けられ、前記液体材料の状態を装置運転中に検出し得る状態検出手段とを具備することを特徴とする。ここでいう液体材料の状態とは、例えば、各液体材料の混合比（複数液混合の場合）、液体材料中の気泡の

有無、液体材料の変質度合等である。

**【0006】** このようなものであると、装置運転中に液体材料に異常が発生した場合の検知が行えるので、その場合には生産を中断するなどして、成膜前に未然に生産不良を防止できる。また、状態検出手段から出力される液体材料のデータを蓄積しておくことで、膜質に異常が発生した際の原因究明に役立たせることができる。そして結果として、効率よく安定した成膜を行うことが可能になる。

**10 【0007】**

**【実施例】** 以下、本発明の一実施例を、図面を参照して説明する。図 1 に示す液体材料気化装置は、CVD 成膜装置の構成要素である CVD リアクタ 1 に液体材料を混合、気化して供給するためのもので、液体材料 A、B、C を充填した材料容器 2 A、2 B、2 C と、溶剤専用容器 2 D と、送液ライン 4 A、4 B、4 C、4 D、4 E と、この送液ライン 4 A～4 E を通じて送られてきた液体材料 A～C 等を気化させる為の気化器 1 2 とを具備し、これらを通じた後の混合ガスを CVD リアクタ 1 に供給するようにしたものである。

**【0008】** 材料容器 2 A、2 B、2 C には、それぞれ共通の溶剤を用いて原料を所定の割合で溶かした有機金属である液体材料 A、B、C が充填される。上記液体材料 A、B、C の原料には、例えば強誘電体薄膜を成膜するのであれば Pb、Zr、Ti などが、また高誘電体薄膜を成膜するのであれば Ba、Sr、Ti などが、さらに超伝導薄膜を成膜するのであれば Bi、Sr、Cu などがそれぞれ用いられる。勿論、原料の数に応じて用意する材料容器の数が 2 個或いは 4 個以上になる事があるのは言うまでもない。

**【0009】** 溶剤専用容器 2 D には、上記各液体材料 A、B、C に用いているものと同一の溶剤 D が充填される。この場合、CVD 処理に化学的影響を与えない範囲で溶剤 D は必ずしも同一でなくてもよく、性質を共通にする同種の溶剤を用いることもできる。送液ライン 4 A～4 D は、一端を各材料容器 2 A～2 C 若しくは溶剤専用容器 2 D の液中に浸漬する位置に配設し他端を集合位置 X に集合させてなるもので、この集合位置 X の上流にそれぞれ流量調節可能な比例バルブ 5 A、5 B、5 C、5 D を介在させている。これら、比例バルブ 5 A、5 B、5 C、5 D は、後述する気化装置コントローラ 1 7 からの出力信号 a、b、c、d でそれぞれ流量調節可能なものである。また、送液ライン 4 E は、集合位置 X から気化器 1 2 に至るまでの流路であり、この送液ライン 4 E 上に上流から順に、流量を制御する送液ポンプ 1 0、液混合の為のミキサー 1 1 を配設している。この送液ポンプ 1 0 には高精度で低脈動の直列形ダブルプランジャポンプを採用しており、プランジャが 1 ストロークする際の吸入時間内に、前述した各比例バルブ 5 A～5 D が各々予め設定された混合比に見合う配分時間ずつ順



次に開いてその液体材料又は溶剤をプランジャに吸入させるようにしている。全流量は送液ポンプ10の駆動回転数を通じて制御される。

【0010】この実施例では送液ライン4A～4E以外に外部供給ライン6A、6B、6C、6D、パージライン7、バキュームライン8及び溶剤バイパスライン9等を可能な限り配管を共用し且つ配管の接点の周辺に多数のバルブ（図示省略）を組み込んで構成してある。簡単にこれらを説明しておく、外部供給ライン6A～6Dは、所要のバルブ操作を通じ、図外の供給源から各容器2A～2Dの入口側に液体材料A～Cや溶剤Dを充填、補充するものである。パージライン7は、各容器2A～2Dに対して送液の為の液面加圧を行い、或いは容器2A～2D内、周辺管内のパージを行うためのものである。バキュームライン8は、容器2A～2D内や周辺配管内の真空引きを行うためのものである。溶剤バイパスライン9は、容器出口側に位置する配管内の溶剤洗浄を行うためのものである。

【0011】なお、前記溶剤専用容器2Dは、別途に気化器洗浄用に設けた溶剤移送ライン13及び補助ポンプ14を通じて溶剤を直接気化器12の入口に移送し得るようにしている。また、気化器12に外部からキャリヤガス導入系路15を通じて不活性なキャリヤガスを導入することも可能である。このように構成した液体材料気化装置において、本実施例では、混合された液体材料A、B、Cを供給するための送液ライン4E上に、この混合された液体材料A、B、Cの状態を常時インラインで検出し得る状態検出手段を設けたことを特徴とする。しかして液体材料A、B、Cは、有機金属または有機金属を有機溶剤に溶かしたものであり、加水分解を起し変質しやすい、溶剤の蒸気圧が高いことから配管内に気泡を発生しやすい。これらの点から、本実施例では、液体材料A、B、Cの状態検出手段として変質度を検知するための吸光分析用セルCLと、気泡の有無等を感じ取るための圧力センサPSとを採用している。

【0012】圧力センサPSは、送液ライン4E上であって、ポンプ10とミキサー11との間（好ましくはポンプ出口近傍）に配設しており、モニタしている混合液体材料A、B、Cの圧力によって、ポンプ10のチェック弁の動作不良や、混合液体材料A、B、C中の気泡の発生の有無等を確認するためのものである。すなわち、モニタしている圧力が正常であれば混合液体材料A、B、Cが正常に流れており、圧力が不安定であれば、ポンプ10のチェック弁の動作不良や混合液体材料A、B、C中に気泡が発生していることなどが確認可能である。この圧力センサPSの出力信号gは後述する気化装置コントローラ17に送られる。なお、この圧力センサPS以外にも、流量計を用いて同様のことが行えるが、ポンプ出口の配管が比較的細い上、デッドボリュームも極力小さくしたいことから、使用できる流量計はマスフローコ

ントローラで用いられるような熱式のものなどに限られる。しかし、熱式の場合は材料毎にキャリブレーションが必要なことと、熱に不安定な材料に対しては使い難いという問題点があり、本実施例ではこのような点を比較検討して、取り扱いが容易で動作の確実な圧力センサPSを採用している。また、ポンプ14の出口近傍にも同様な圧力センサPSを設け、溶剤Dの圧力を出力信号hによってモニタできるように構成してある。

【0013】吸光分析用セルCLは、送液ライン4E上であってミキサー11、気化器12間（好ましくは気化器12直前）に配設しており、例えば所定の光度を有する光源から発せられ液体材料を透過した光が、どの程度減衰しているかでその吸光度を検出する原理のものである。しかして、この液体材料A、B、Cが有機金属であり、加水分解などして変質した場合に吸光度が変わることから、変質していない基準となる液体材料A、B、Cの吸光度と、実際に測定された送液ライン4E中の液体材料A、B、Cの吸光度とを比較することにより、送液ライン4E中の液体材料A、B、Cの変質度を確認することが可能である。本実施例では、この吸光分析用セルCLの出力信号iを、アンプAMPを介して気化装置コントローラ17に転送するようにしている。

【0014】次に、本実施例の取扱方法について説明する。先ず空の容器2A～2Dを取り付ける場合には、各容器2A～2Dが接続されるべき最寄りの配管にそれぞれ継手Zを介してそれらの入口側及び出口側を接続する。次に、全てのバルブを開いてバキュームライン8を作動させ、容器2A～2D及び随所の配管内を真空排気した後、各容器2A～2D内に液体材料A～C及び溶剤Dを充填する。そして、ポンプ10を作動させると共に、パージライン7に沿って各容器2A～2Dの入口側に不活性ガスを導入し液面加圧を行うと、これらの容器2A～2Dに充填されている液体材料A～C及び溶剤Dが送液ライン4A～4Dに送り出され、比例バルブ5A～5Dを経て予め定めた所定の混合比で集合位置Xに集合する。この混合比は、稼働中であっても各比例バルブ5A～5Dの設定を通じて変更することが可能である。このようにして作られた混合液は、図1に示すポンプ10を通過した後、ミキサー11で均質に混合され、気化器12で気化される。

【0015】この際に圧力センサPS及び吸光分析用セルCLによって、送液ライン4E中の混合液体材料A、B、Cの状態がモニタされ、それらデータは、図1に示すように、出力信号g、iによって気化装置コントローラ17に送られ、さらにそこから他のデータとともに、図示しない上位のコンピュータに送られる。この上位のコンピュータは転送されてくるデータを分析し、例えばその値がある所定範囲を外れた場合には異常として製造ラインを止め、不良品の発生を防止する。一方でこれらデータを蓄積記憶しておき、不良品発生時の原因解析用



に提供する。

【0016】なお、この気化器12にはCVDリアクター1の他にベントライン16が設けてあり、混合ガスは成膜中にのみCVDリアクター1に送られ、成膜と成膜の間はベントライン16側に逃がされる。このとき、ポンプ10をOFF、ポンプ14をONにして、溶剤移送ライン13から気化器12に溶剤が直接移送され、内部の洗浄が行われる。

【0017】以上のようにして、混合液体材料A、B、Cの状態を運転中に連続的にインラインで検出することができ。したがって、本実施例によれば、混合液体材料A、B、Cに異常が発生した場合の検出が行えるので、成膜前に未然に生産不良を防止できる。また、状態検出手段から出力される混合液体材料A、B、Cのデータを蓄積（ロギング）しておくことで、膜質に異常が発生した際の原因究明に役立たせることができる。

【0018】なお、本発明は上記実施例に限らず種々の変形が可能である。例えば、図2はCVDリアクタ1に供給すべき液体材料の濃度が高く、そのままの濃度では吸光分析用セルCLでは測定不可能な場合における変形例である。ここで、前記実施例に対応する部材には同一の符号を付している。この変形例では、ミキサ11を出て気化器12へ至る送液ライン4E上に6方向弁20を設けるとともに、この6方向弁20から分岐して測定専用ミキサ22、吸光分析用セルCL等に至る回路を設けている。詳述すると、この6方向弁20は、通常位置においては、同図中実線で示される接続状態となる。すなわち、ミキサ11と気化器12とが直接接続されるとともに、希釈用の溶剤が送り込まれる配管4Fが、一定量の液体を保持できる定量ループ部21を介して、測定専用ミキサ22に接続されるようにしてある。一方、破線で示す接続となる測定位置では、ミキサ11と気化器12との間に前記定量ループ部21が介在するように接続されるとともに、配管4Fが、測定専用ミキサ22に接続されるようにしてある。なお、同図中符号24はドレンを示している。

【0019】この取り扱い方法としては、例えば以下のようなものである。すなわち、成膜中は、6方向弁20を通常位置に設定しておき、成膜と成膜との間等に一定時間6方向弁20を測定位置に切換える。このようにして定量ループ部21に混合液体材料A、B、Cを充填した後、6方向弁20を再び通常位置に切換える。この結果、希釈用の溶剤とともに定量ループ部21で所定量切り取られた混合液体材料A、B、Cが測定専用ミキサ22に流入し、ここで希釈用の溶剤とともに攪拌されて所定の比率で薄められる。その後、この薄められた混合液体材料A、B、Cを、測定専用ミキサ22の下流に設け

てある吸光分析用セルCLで測定する。

【0020】図3は、各液体材料A、B、C毎の定量分析を行う場合等に有効な変形例である。この変形例は、

図2における測定専用ミキサ22と吸光分析用セルCLとの間に、第2の6方向弁20Aとカラム25とを上流から順に直列に配設したものである。第2の6方向弁20Aは、実線で示す通常位置においては、測定専用ミキサ22をドレン24に直接連通させる一方、第2の定量ループ部21Aの一端をカラム25に連通させ、他端を圧力流体が送り込まれる配管4Gに連通させるようにしてある。また破線で示す測定位置においては、測定専用ミキサ22とドレン24とが第2の定量ループ部21Aを介在させて接続されるとともに、配管4Gが直接カラム25に接続されるようにしてある。

【0021】この取り扱い方法としては、例えば以下のようなものである。まず、第2の6方向弁20Aを測定位置に設定しておくことにより、前記変形例と同様の操作で希釈され、測定専用ミキサ22から吐出する混合液体材料A、B、Cを、第2の定量ループ部21Aに充填する。その後、第2の6方向弁20Aを通常位置に切換える。この結果、第2の定量ループ部21Aで所定量切り取られた混合液体材料A、B、Cが、圧力流体によりカラム25に押し込まれる。カラム25は、液体クロマトグラフィの分野では周知の通り、各液体材料A、B、C毎に通過時間を異ならせて分離する。したがって、カラム25の下流に設けた吸光分析用セルCLの出力値を連続的に監視しておけば、各液体材料A、B、C毎に異なった時間にピークを有する例えば図4に示すような曲線グラフが求められる。しかし、このグラフにおける各山AA、BB、CCのピークの時間が液体材料A、B、Cの種類を示し、その面積が、各液体材料A、B、Cの含有量を示すことになる。したがって、このような方法によれば、検出した各液体材料A、B、Cの量から、その混合比率が設定通りとなっているかどうかを調べることもできる。なお、図2、図3で示したようにオフラインでのモニタを行う場合には、吸光分析に限らず、TOF-MS等の他の分析手段を利用することも可能であり、材料に適した手法が選択できる。

【0022】本発明はこの他にも種々の変形が可能である。例えば、図1において、吸光分析セルCLをバイパスするバイパス流路を設けるとともに、液体材料が吸光分析セルを通過するかバイパス流路を通過するか選択可能なバルブを設けておき、モニタ時のみ吸光分析セルに液体材料を通過させるようにしてもよい。このようにすれば吸光分析セルの汚れを可及的に小さくでき、測定精度向上を図ることもできる。この場合に、非モニタ時には、溶剤のみを吸光分析セルに導いて内部分洗浄を行うように回路構成してもよい。また、上述の実施例や変形例は、複数の液体材料を混合させるものであったが、本発明は材料そのものの状態をモニタできるという利点から、単液の場合でも十分な効果が得られる。もちろん、複液混合の場合でも、各バルブ出口にそれぞれ吸光分析セルを接続することにより、各液体材料毎のモニタが可

10

20

30

40

50



能であるのは言うまでもない。さらに、液体材料の状態データを元にして、液体混合比等をフィードバック制御することも可能である。

### 【0023】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように、液体材料を供給するための送液ライン上に、各液体材料の混合比（複数液混合の場合）、液体材料中の気泡の有無、液体材料の変質度合等に代表される液体材料の状態を、装置運転中に検出し得る状態検出手段を設けたものである。したがって、装置運転中に液体材料に異常が発生した場合の検知が行えるので、その場合には生産を中断するなどして、成膜前に未然に生産不良を防止できる。また、状態検出手段から出力される液体材料のデータを蓄積しておくことで、膜質に異常が発生した際の原因究明に役立たせることが可能となるだけでなく、液体材料の状態データを元にして、液体混合比等をフィードバック \*

\* 制御し、常に安定した液体材料の供給を図ることもできる。このように、本発明によれば、効率よく安定した成膜を行うことが可能になる。

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例を示す回路図。

【図 2】 本発明の変形例を示す要部回路図。

【図 3】 本発明の他の変形例を示す要部回路図。

【図 4】 同変形例の測定結果の一例を示す測定結果図。

### 【符号の説明】

A、B、C…液体材料

2 A、2 B、2 C…容器

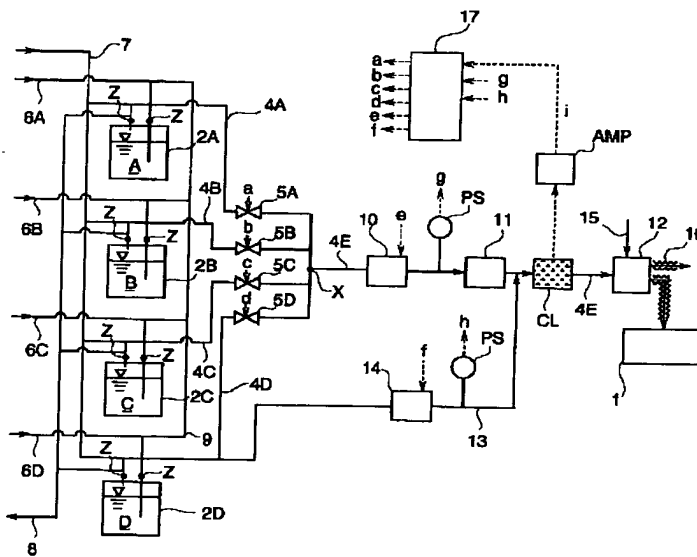
4 A、4 B、4 C、4 D、4 E…送液ライン

1 2…気化器

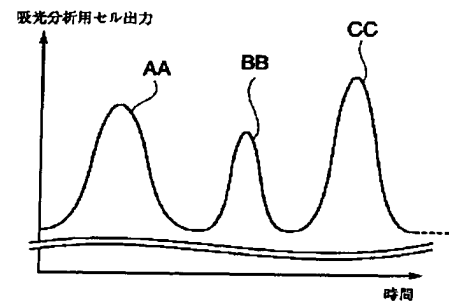
P S…圧力センサ（状態検出手段）

C L…吸光分析セル（状態検出手段）

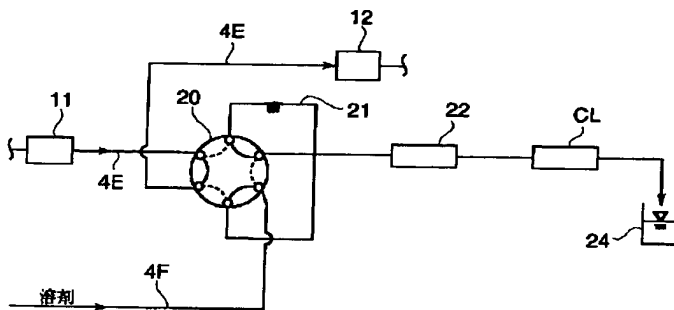
【図 1】



【図 4】



【図 2】





【図 3】

